

GC/MS 法测定电子电气塑料件中的限用含溴阻燃剂

薛秋红 牛增元 李艳秋 孙忠松 顾兆杰

(山东出入境检验检疫局, 青岛 266002)

摘要 建立了电子电气产品塑料部件中限用含溴阻燃剂多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)的气相色谱/质谱(GC/MS)联用检测方法,成功应用于 10 种 PBDE 和 8 种 PBB 化合物的检测。样品经索氏提取器提取、固相硅胶净化小柱净化后,用 GC/MS 联用仪进行定性和定量特征离子分析。PBDE 和 PBB 的线性分析范围为 3.3 ~3300 ng (绝对进样量),3 种代表性化合物四溴联苯、十溴联苯和十溴二苯醚的加标回收率为 76.4% ~99.2%,十溴二苯醚的方法精密密度为 1.3%。结果表明,本方法应用于电子电气产品塑料部件中限用含溴阻燃剂的检测,操作简单,分析结果稳定,重现性好。

关键词 塑料部件 多溴二苯醚 多溴联苯 气相色谱/质谱法

电子电气产品废弃后,若进行简单填埋、焚烧或没有任何预处理的回收,将会对环境造成严重的污染。这些环境问题日益引起人们的广泛关注。为减少废弃电子电气产品的产生,鼓励回收或以其它方式循环使用,减少废弃电子电气产品因不当处理而对环境产生的各种风险和影响,欧盟于 2002 年 2 月颁布了《关于报废电子电气设备指令》(WEEE)和《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(ROHS)两项新指令,要求从 2006 年 7 月 1 日起,新投放市场的电子电气产品禁用超过标准要求的铅、汞、镉、六价铬等 4 种重金属,多溴二苯醚(PBDE)及多溴联苯(PBB)两类含溴阻燃剂共 6 种有害物质;我国信息产业部也于 2006 年 2 月 28 日制定了《电子信息产品污染控制管理办法》,限制使用这 6 种有害物质,将于 2007 年 3 月 1 日起施行。

溴系阻燃剂是目前世界上产量最大的有机阻燃剂之一,其中主要是 PBDE 和 PBB 类物质^[1]。其危害主要表现在:①PBDE 在生物链中非常稳定,具有生物富集性,可通过食物链方式对人体产生危害。如瑞典妇女母乳中已经被检出 8 种 PBDE 组分,且在 1972 ~1997 年间平均每 5 年浓度增加 1 倍。②溴-锑阻燃体系在热裂解及燃烧时会生成大量的烟尘及腐蚀性气体,产生有毒致癌的多溴代苯并恶英和多溴代二苯并呋。

欧盟这两个指令的实施对我国电子电气产品的出口产生非常大的影响。由于涉及的电子电气产品种类多,国际电工委员会提交的草案 111/2/NP《电子电气产品中法令限用物质的通用测定程序》提供了有关电子电气产品检测程序和建立方法的通用导则。国内的一些类似标准大都参照草案 111/2/NP

制定的,但没有进行仪器参数的优化和方法的验证。目前环保组织关于 PBDE 和 PBB 的研究主要集中在水体、土壤、大气等环境领域和生物体的毒性方面^[2,3],样品的前处理过程、净化过程和分析过程都存在较大的差异。同位素在线稀释高分辨率质谱法用于 PBDE 和 PBB 的分析取得了较好的结果^[4],但对设备和人员要求较高。因此,开展研究并建立有效、可靠的电子电气产品塑料部件中含溴阻燃剂的检测方法及标准,并通过相关的法规予以保障,成为一项极为重要和迫切的工作。笔者采用气相色谱/质谱(GC/MS)法测定了电子电气产品塑料部件中的限用含溴阻燃剂,取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 试剂

二氯甲烷:色谱纯,德国 Merck 公司;

正己烷:色谱纯,德国 Merck 公司;

液氮:工业级,青岛天惠空分化工有限公司;

PBDE 标准溶液:三溴二苯醚 BDE-028,四溴二苯醚 BDE-047,五溴二苯醚 BDE-099、BDE-100,六溴二苯醚 BDE-153、BDE-154,七溴二苯醚 BDE-183,八溴二苯醚 BDE-198,九溴二苯醚 BDE-206,十溴二苯醚 BDE-209,美国 AccuStandard 公司;

PBB 标准物质:一溴联苯 Mono-BB,二溴联苯 Di-BB,三溴联苯 Tri-BB,四溴联苯 Tetra-BB,五溴联苯 Penta-BB,六溴联苯 Hexa-BB,九溴联苯 Nona-BB,十溴联苯 Deca-BB,美国 ChemService 公司。

1.2 仪器和设备

GC/MS 联用仪:GC-DSQ 型,配有 DB-5MS 熔

融石英毛细管柱(15.0 m ×0.25 mm i. d., 0.10 μm)、MSD 检测器(真空模式), 美国热电公司;

固相硅胶净化小柱: 内径 1 cm, 由下到上依次填充 1.0 g 无水硫酸钠、4.0 g 硅胶、2.0 g 酸化硅胶和 1.0 g 无水硫酸钠, 自制;

电热恒温水浴锅: HWS24 型, 上海一恒科技有限公司;

分析天平: AE163 型, 瑞士 Mettler 公司。

1.3 混合标准溶液的配制

PBDE 混合标准溶液: 分别准确移取 10 种 PBDE 标准溶液各 100 μL 于带刻度的棕色样品瓶中, 充分摇匀, 配成浓度为 5 μg/mL 的混合标准溶液;

PBB 混合标准溶液: 分别准确移取 8 种 PBB 标准物质, 加入带刻度的棕色样品瓶中, 用甲苯定容, 充分摇匀, 配成浓度为 10 μg/mL 的混合标准溶液;

含溴阻燃剂混合标准溶液: 根据检测需要分别移取适量 PBDE 混合标准溶液和 PBB 混合标准溶液混合而成。

1.4 仪器工作条件

进样口温度: 250℃; 进样方式: 脉冲不分流; 进样体积: 1 μL; 流量及模式: 1.8 mL/min, 恒流模式; 四极杆温度: 150℃; 离子源温度: 250℃; 程序升温: 初始温度 100℃, 停留 1 min 后以 8℃/min 的速率升至 220℃, 停留 0.5 min, 再以 20℃/min 的速率升至 320℃, 停留 5 min。

1.5 分析步骤

根据样品拆解后各个单元的性质, 将样品单元通过裁剪、破碎或冷冻粉碎等方式制得粒径小于 1 mm 的颗粒。在分析天平上准确称取(0.1 ±0.001) g 样品放入索氏提取器的滤纸筒内, 加入 150 mL 二氯甲烷溶液, 控制水浴温度为 60℃, 以 2 ~3 滴/s 的速度提取 12 h 以上。对于较干净的样品或有轻微的混浊但可通过加入甲醇改善的样品, 将提取液用 K-D 浓缩器浓缩并定容到 100 mL 后, 直接进行分析; 对于颜色较深、杂质较多的样品则将提取液用 K-D 浓缩器浓缩到较小体积后转移到经活化处理的硅胶小柱, 用 120 mL 1:1 的正己烷 - 二氯甲烷混合溶液进行洗脱, 收集洗脱溶液, 用 K-D 浓缩器进行浓缩并定容至 100 mL 后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PBDE 和 PBB 的总离子流色谱分离图

按照 1.4 中的仪器工作条件对含溴阻燃剂混合

标准溶液进行分离, 并按各化合物出峰顺序进行编号, 总离子流色谱分离图见图 1。

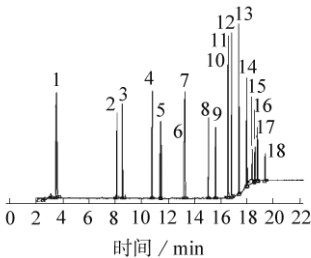


图 1 含溴阻燃剂混合标准溶液的总离子流色谱分离图

2.2 定性和定量特征离子的选择

对 PBDE 和 PBB 化合物分别进行质谱解析, 确定各化合物的定性和定量特征离子见表 1。

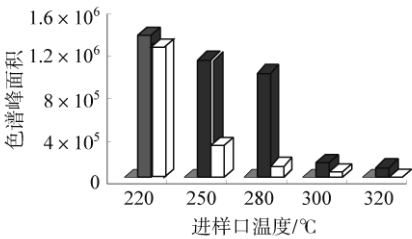
表 1 目标化合物的定性和定量特征离子

化合物名称 (色谱峰位置)	定性离子	定量特征离子
BDE-028(4)	248.0/405.8	405.8
BDE-047(7)	325.9/485.6	485.6
BDE-099(8)	403.8/563.6	563.6
BDE-100(9)	403.8/563.6	563.6
BDE-153(12)	241.9/483.6/643.5	643.5
BDE-154(11)	241.9/483.6/643.5	643.5
BDE-183(13)	281.9/561.5/721.5	721.5
BDE-198(14)	320.8/641.5/801.7	801.7
BDE-206(16)	360.7/719.5/880.0	880.0
Mono-BB(1)	232.0	232.0
Di-BB(2)	311.9	311.9
Tri-BB(3)	389.8	389.8
Tetra-BB(5)	309.9/388.8/469.7	469.7
Penta-BB(6)	468.7/547.6	547.6
Hexa-BB(10)	467.6/546.5/627.5	627.5
Nona-BB(15)	784.6/863.9	863.9
Deca-BB(17)	623.4/944.3	944.3
BDE-209(18)	399.7/799.7/960.5	960.5

2.3 进样口温度的选择

含溴阻燃剂阻燃的特性决定了这些化合物在气相色谱分析过程中会因进样口温度太高而易于分解和降解, 进样口温度太低又不能使待测组分完全气化, 所以必须选择合适的进样口温度。在保持其它条件不变的前提下, 分别测定在不同进样口温度下含溴阻燃剂混合标准溶液中各化合物的响应值变化。结果发现, 除 BDE-206 和 BDE-209 由于进样口温度的升高导致化合物分解而使响应单调递减外, 其它化合物均在进样口温度为 250℃时达到最大响应; 随着进样口温度的进一步升高, 响应因分解反应而表现出不同程度的下降, 当进样口温度升到 320℃时, 除 Mono-BB 分解程度较小外, 其它化合物的分解程度均很高, 与进样口温度为 250℃时的响

应相比下降了 30% ~80%。虽然适当降低进样口温度有利于 BDE-206 和 BDE-209 的分析, 但通过连续运行空白溶剂发现, 进样口温度低于 220℃ 时 BDE-209 产生后续污染的程度也愈严重, 当进样口温度为 220℃ 时依然存在较为明显的污染, 严重影响后续样品的分析。而当进样口温度高于 250℃ 时, 污染的情况可得到很好的改善。因此含溴阻燃剂的最佳进样口温度为 250 ~280℃。图 2 是标准后续两次运行空白溶剂时 BDE-209 残留量(色谱峰面积)与进样口温度间的关系图。



■—第一次运行空白溶剂; □—第二次运行空白溶剂
图2 BDE-209 残留量与进样口温度间的关系

2.4 线性与检测限量

分别将 PBDE 混合标准溶液和 PBB 混合标准溶液按不同比例配制成含溴阻燃剂系列混合标准溶液。在选择离子 (SIM) 方式下, 根据 1.4 中的仪器工作条件和 2.2 中所确定的定量特征离子进行校定。回归分析结果表明, 目标化合物在 3.3 ~3 300 ng(绝对进样量) 范围内具有良好的线性, 相关系数 *r* 为 0.998 ~0.999, 目标化合物的最低检出限除了 BDE-183、BDE-198、BDE-206、BDE-209、Nona-BB 和 Deca-BB 为 3.3 pg(绝对进样量) 外, 其余化合物的最低检出限均为 0.33 pg。

2.5 方法评价

(1) 回收率

选择在电子电气产品中广泛使用的聚苯乙烯类样品进行回收率实验。准确称取 0.1 g 样品, 添加 3 种代表性化合物 Tetra-BB、Deca-BB、BDE-209, 进行三水平的标准添加回收实验, 结果列于表 2。由表 2 可看出, 化合物的回收率为 76.4% ~99.2%。

(2) 精密度

选择一含有 BDE-209 的电源线热塑套管样品, 测定 BDE-209 含量, 平行测定 9 次, 结果见表 3。

表 2 回收率实验结果

化合物名称	添加水平 / mg · kg ⁻¹	平均测定浓 度 /mg · kg ⁻¹	回收率 / %	相对标准偏 差 /%
Tetra-BB	0.5	0.388	77.6	0.9
	2.5	1.910	76.4	1.2
	5.0	3.835	76.7	1.7
Deca-BB	0.5	0.496	99.2	0.7
	2.5	2.463	98.5	0.7
	5.0	4.895	97.9	0.5
BDE-209	0.5	0.463	92.6	0.9
	2.5	2.453	98.1	0.8
	5.0	4.875	97.5	0.9

注: 本底值均为未检出。

表 3 电源线热塑套管的精密度实验 %

项 目	测定序号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定结果	7.67	7.61	7.70	7.45	7.73	7.69	7.72	7.50	7.69
平均结果	7.64								
标准偏差	0.10								
相对标准偏差	1.3								

3 结论

建立了电子电气产品塑料部件中含溴阻燃剂 PBDE 和 PBB 的 GC/MS 联用检测方法, 通过特征 SIM 的方式对未知样品进行定性筛选和定量分析。优化了进样口温度、程序升温等仪器工作条件, 同时对样品提取和净化等前处理过程也进行了一定的探讨。通过与海尔检测中心的合作, 分析了大量的电子电气产品塑料部件。实践表明, 本课题所建立的方法很好地解决了目前困扰家电企业的含溴阻燃剂检测难题, 本方法简单可行, 无须其它特殊前处理装置, 结果准确可靠。

参 考 文 献

1 欧育湘. 实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
2 Polo M, Gomez-Noya G, Quintana J B. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples. Anal Chem, 2004, 76(4): 1054
3 Sjodin A, Jones R S, Lapeza C R. Semiautomated high-throughput extraction and cleanup method for the measurement of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls and polychlorinated biphenyls in human serum. Anal Chem, 2004, 76(7): 1921
4 Vetter W. A GC/ECNI-MS method for the identification of lipophilic anthropogenic and natural brominated compounds in marine samples chromatographic and ionization properties of polybrominated diphenyl ethers using GC/High-Resolution MS with metastable atom bombardment and electron impact ionization. Anal Chem, 2001, 73(20): 4951

DETERMINATION OF REGULATED BROMINATED FLAME RETARDANTS IN PLASTIC PARTS OF ELECTROTECHNICAL PRODUCTS USING GC/MS METHOD

Xue Qihong, Niu Zengyuan, Li Yanqiu, Sun Zhongsong, Gu Zhaojie
(Shandong Entry & Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

ABSTRACT A gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) method was developed for the determination of polybromodiphenyl ether (PBDE) congeners and polybromobiphenyl (PBB) congeners in plastic parts of electrotechnical products, and it was successfully used in determining 10 PBDE congeners and 8 PBB congeners. Sample was extracted in Soxhlet equipment, and clean-up was performed on a solid-phase column containing silica gel. Identification and quantification analyses were performed in SIM mode of GC/MS. The linear range of PBDE and PBB was between 3.3 – 3 300 ng, average recoveries from fortified samples expressed with three representative chemicals Tetrabromobiphenyl, Decabromobiphenyl and Decabromodiphenyl ether were between 76.4% – 99.2%, and the relative standard deviation of results from sample containing Decabromodiphenyl ether compound was 1.3%. The results showed that the brominated flame retardants could be analyzed simply by this method and the results were stable and reproducible.

KEYWORDS plastic part, polybromodiphenyl ether, polybromobiphenyl, gas chromatography/mass spectrometry

巴斯夫公司聚四氢呋 提价

由于不断变化的市场环境和前所未有的物料价格高起,巴斯夫公司决定在现有合同的许可范围内,在亚太地区提高聚四氢呋 售价,即日起每吨提高 200 美元。

聚四氢呋 是制造弹性纤维的一种重要成分,也是热塑性聚氨酯的重要中间体。热塑性聚氨酯可以用于生产软管、薄膜和电缆护套,也可进一步应用于热塑性多醚酯或聚醚胺和浇铸弹性体,后者可用于制造滑轮板和直轮式冰鞋的轮子。

(景华)

2005 年德国塑木复合材料产量翻番

据德国 Nova Institut 公司发布的最新市场研究报告,2005 年德国塑木复合材料(WPC)产量比上年增长 1 倍,达到 1 万 t。

Nova Institut 公司称,未来几年内德国 WPC 市场规模将达 10 万 t/a,德国挤出 WPC 制品应用市场潜力很大,特别是铺板需求增长率很高。铺板是北美市场 WPC 需求量最大的制品,目前北美每年需求约 35 万 t,自上世纪 90 年代后期,需求一直保持两位数的高增长率。

(伟家)

美研制成功自热式塑料容器

最近美国加利福尼亚州的昂特罗公司历经 4 年成功开发出可以自主加热的塑料容器。这种自热塑料容器为吹塑成型制品,能在 5 min 内使包装内容物加热到合适的温度,由 6 层聚丙烯组成,其成分均已获得美国食品和药物管理局认可,并能够回收利用。

这种容器是通过控制在容器内装有生石灰和水的独立加热罐来实现自热的,通过控制加热罐,充填在加热罐外侧的食品或饮料可以很快在原有温度上升高约 24℃,能够保持此温度 20 min 左右。对于不同内容物,加热温度可以在 38 ~80℃范围内变动。这种自热塑料容器可以加工成大小不同的各种形状,用来灌装咖啡、热巧克力和汤类等,上市后颇受消费者欢迎。

(塑机信息网)

双物料注塑技术应用日益广泛

一般的双物料制品可以采用单色注塑机制造,基本上一台注塑机就可胜任,不过后加工工序相当费时复杂,直接影响产品的质量,总生产成本并不经济。

双物料注塑工艺除了对注塑机作相应的改动外,模具设计的技巧是整项技术的灵魂。模具通过转动移位,达到同步

注塑不同物料的效果。模具设计大致分为两类:第一类有两个模腔,利用转动模式把半成型模件转移 180°到另一个模腔内,其好处是可使第一和第二工序同步进行;另一类是单一模腔,半制成品连同模具一起转动 180°,设计上比较简单,但生产效率相应降低。由于模具或半制成品需要转动,所以模具设计及注塑机的要求更为精密。另外,由于双(多)物料注塑的可变性很高,所以要达到生产顺利,符合预期理想,所有的模具设计必须与制品设计同步考虑,而且市面流行的双物料注塑机规格并不统一,导致模具设计时考虑的问题更多;加上通用性差,模具制造商必须加倍留心。

双物料制品一般以 ABS、PC 等硬塑料配合 TPE 软塑料为主,适合制造餐具、工具手柄、表壳、电话机外壳及按钮等制品。这使得生产企业在技术上必须注意两类物料的融合性、制品的复杂性及注塑机的调校。例如,由于成本或应用的关系,采用的物料之间可能没有良好的粘合性,双物料注塑通常需要在这方面进行更多的调试工作。

我国正逐步成为全球消费品的生产制造基地,近年来华南地区的塑料制品的制造商承接了许多需要双物料注塑技巧的订单,使我国对双物料注塑技术在国内的应用日益广泛。

(工业设备网)

GE 与中石油共建 PC 基地

最近,GE 塑料集团和中国石油天然气股份有限公司正式签约,双方将在中国合资建设世界级聚碳酸酯生产厂。

根据合资协议,中国石油天然气股份有限公司将提供原料,与合作伙伴共同建造一个采用非光气法熔融技术的聚碳酸酯工厂。“为不断增长的中国客户提供聚碳酸酯材料是 GE 集团一项重要战略举措。通过将 GE 的先进生产技术与中石油的领导地位以及本地专业经验相结合,我们期待着为客户提供一流服务以及高科技材料,”GE 力显树脂和全球产品公司副总裁及总经理说,“在过去近 25 年的时间里,GE 塑料集团在中国的聚碳酸酯领域一直处于领先地位。这个合资工厂将结合我们现有的掺混料设备,并不断创新,为迅速增长的中国市场提供服务。”

GE 塑料集团在美国印第安纳州、阿拉巴马州,荷兰卑尔根、西班牙卡塔赫纳和日本千叶均设有聚碳酸酯树脂生产基地,此外,在全球范围内拥有 15 家聚碳酸酯树脂混炼工厂。

(工程塑料网)